

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—84342

⑤ Int. Cl.³
G 01 N 27/16

識別記号

庁内整理番号
6928—2G

④ 公開 昭和57年(1982) 5月26日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ ガス検知素子の製造方法

② 特 願 昭55—160209

② 出 願 昭55(1980)11月14日

⑦ 発 明 者 宮口耀一郎
東京都大田区中馬込1丁目3番
6号株式会社リコー内

⑦ 発 明 者 間中順二
東京都大田区中馬込1丁目3番
6号株式会社リコー内

⑦ 発 明 者 塩原淳一
東京都大田区中馬込1丁目3番
6号株式会社リコー内

⑦ 発 明 者 戸田伸一
東京都大田区中馬込1丁目3番
6号株式会社リコー内

⑪ 出 願 人 株式会社リコー
東京都大田区中馬込1丁目3番
6号

⑭ 代 理 人 弁理士 小橋正明

明 細 書

1. 発明の名称

ガス検知素子の製造方法

2. 特許請求の範囲

- 母線上に予め選定された少なくとも1種の金属を含有する被覆層を付着形成する第1工程、加熱処理により前記被覆層を少なくとも部分的に合金化する第2工程、前記被覆層の少なくとも外表面を酸化物層とする第3工程、前記酸化物層を部分還元して触媒賦活化層とする第4工程、を有するガス検知素子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は特定のガスの存在下においてその電気的特性の変化を生じ、ガスの存在を検知可能なガス検知素子の製造方法に関するものである。

近年、可燃性ガス、毒性ガス等の危険性の高いガスの漏洩や濃度を検知する必要性から種々のガスセンサが開発されており、動作原理の面から大別すると、接触燃焼式センサ、熱伝導度式センサ、

半導体式センサ等に類別される。本発明は接触燃焼式センサに属するものであつて、接触燃焼式センサは、接触燃焼素子として通常白金線コイルを母線としその周囲に白金やパラジウムを主成分とする触媒を被覆したビード状の素子で、特定ガス（通常は可燃性ガス）の存在により接触燃焼を起こさせ、そのときの発熱により白金線コイルに生じる抵抗値変化を電気的に取り出してガス検知するものである。この場合にこの様な素子を2個使用してブリッジ回路を構成するのが普通である。

従来の接触燃焼式素子は比較的安定した特性を有するが、感度は必ずしも満足のいくものではなかつた。感度を上げる為に母線をコイル状とし触媒との接触面積を増加させる構造としているが、この場合には素子全体の熱容量が増えるために熱応答特性が劣化せざるを得ない。これは、接触燃焼式素子では、素子の熱抵抗温度特性に依存するものである為に、素子の電気的的特性のみならず接触燃焼する場合の熱応答特性も重大な要素であり、素子の主体的ガス感度特性はこれら両者を共に有

(1)

(2)

應して判断されねばならない。従つて、接触燃焼式素子の全体的ガス感度特性を改善する理想的方法は、素子の形状を小型とし熱容量を減少させて熱応答特性を向上させると共に素子の電気的特性、即ち低抵抗変化の応答特性を向上させるものでなければならない。

本発明は、以上の点に鑑みなされたものであつて、安定な性能を有すると共に高感度のガス感度特性を有するガス検知素子の製造方法を提供することを目的とするものである。本発明の製造方法は、母線上に予め選定された少なくとも1種の金属を含有する被覆層を付着形成する第1工程、加熱処理により前記被覆層を少なくとも部分的に合金化する第2工程、前記被覆層の少なくとも外表面を酸化物層とする第3工程、前記酸化物層を部分還元して触媒賦活化層とする第4工程、を有することを特徴とするものである。従つて、本発明によれば、母線として高熱抵抗温度係数を有する材料（例えば、Pt 又はPtRh、PtIr、PtRu等のPt合金）を使用した場合に、途中の製造工程

(3)

と、第3工程においてこれらの金属を酸化物とした場合にミクロ的構造が多孔性となつているのでガスの浸透性が良く、従つて接触面積がそれだけ実質的に増加されたことを意味し、検知感度が向上する。

更に、本発明の方法によつて製造されたガス検知素子は高感度である為従来技術の如くコイル状にする必要がなく、1対の電極システム間に直線的に取り付けて使用することが可能である。これは、同一距離間において使用される素子体積は本発明による場合更に小さくなり、これは材料の節約のみならず熱容量の低下にも寄与する。

以下、図面を参考に本発明の実施態様に付き説明する。第1図は本発明の製造方法で製造したガス検知素子1を1対のシステム2, 2上に収り付けた状態を示している。システム2, 2は絶縁材料から作られた支持体3に支持されており、又素子1を包囲する着火防止用の防塵ネット4が設けられている。上述した如く、本発明の製造方法により製造されたガス検知素子1は極めて高感度であり、

(5)

においてその特性が悪影響を受けることなく、完成品においても高熱抵抗温度特性を発揮可能である。このことは母線にPt 又はPt合金を使用した場合にはそれらの優れた電気的、化学的特性を完成品として享受可能であることを示している。尚、母線としてはPt、Pt合金に限られるものではなく同等の特性を有する多種金属を使用可能なことは勿論である。

又、本発明では母線上に所定の金属を含有する被覆層を付着形成させ、加熱処理して少なくとも付着面近傍を合金化させて一体化しているので被覆層は強固に母線に付着され機械的強度は極めて高い。続いて、本発明では被覆層の少なくとも外表面を酸化・還元処理してコンディショニングしそこの部分での活性化エネルギー状態を低くして触媒賦活化層の接触燃焼感度を向上させている。従つて、本発明の触媒賦活化層は高々酸化物層の厚さであり、その熱容量は極めて小さいので、熱応答特性が著しく改善されていることが分かる。尚、選定金属として、例えば、Ti やAl等を使用す

(4)

コイル状にすることなくシステム2, 2間に直線状に取り付けるだけで良い。従つて、本発明によれば熱容量は最小化されており、その点でもガスセンサ5としてのガス検知感度が向上されることが分かる。更に、構造的にも小型軽量となるので、素子1自体の変形の可能性は解消され、機械的特性の安定化及びそれ起因する性能変動の不存在等の効果がある。

第2図(A)~(D)は本発明の製造工程を示す断面図である。第2図(A)は母線10の横断面を示しており、母線10は直径5~50 μ m程度の高熱抵抗温度係数を有する材料を使用する。例えば、Pt 又はPtRh、PtIr、PtRu等のPt合金を使用すると良い。Pt 及びPt合金は高電流に対してもエレクトロマイグレーションが発生せず、導電性が高く、又、耐侵食性に優れ、経時変化が少ないので母線10の材料として特に好適である。次に、第2図(B)に示す如く、母線10上に予め選定した少なくとも1種の金属を含有する被覆層11を付着形成する。この場合の金属は、Ag、Au、Cu、

(6)

Ni、In、Pd、Ag、Pt、Sn、Zn、Fe、及びCo等から選定することが可能であり、これらの金属の1種又は2種以上を選定して、電着法、スパッタ法、蒸着法、無電解メッキ法等の公知技術を使用して層形成可能である。被覆層11は単層ではなく多層（例えば、3種の金属を選定した場合には3層とする如く）とすることも可能である。尚、PtとSn又はZnとの複合化合物はガス応答感度が高いので（Sn、Znは助触媒として作用する）、これらの金属を同時に使用することが望ましい。一方、上掲のグループの金属の他に、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等の金属酸化物を被覆層11内に分散させることも可能であり、この場合に、蒸着法を使用する場合には高周波スパッタ等により、又電着法による場合には電解液の懸濁分散（分散剤を含む）によつて被覆層11内に分散させると良い。被覆層11の厚さは $0.5 \sim 10 \mu m$ 程度とすると良く、例えば直径 $20 \mu m$ のPt母線10に対し、Cu、Zn、Ag、Pt等の場合には 500 \AA 程度とし、Sn、Fe、Pd等の場合には $1,000 \text{ \AA}$

(7)

導性が大である。

次いで、第2図(D)に示す如く、酸素を30~40%含有する雰囲気中で徐々に加熱処理して被覆層11の少なくとも外表面に酸化物層13を形成する。気体中で酸化する代わりに化学処理によつて酸化することも可能である。この酸化物層13は外表面近傍のみならず所望の深さに達する迄、例えば母線10に達しその1部を酸化物とする深さまで仕様の厚さに形成可能である。この処理によつて、表面には複合酸化物や金属酸化物の多結晶体が認められ、かつその内側には金属リッチの酸化物層（例えば SnO_{2-x} 、 ZnO_{1-x} 、 $CuSnO_{3-x}$ 等）が存在する為に、自由電子が多く、抵抗が小さく、熱伝導が大きい、高感度で即応性の大きな性能を有する構成となつてゐる。尚、この場合に選定金属としてTi、Ag等を使用するとこれらの酸化物はミクロ的に多孔性構造を有しており、従つて、実質的に反応面積の拡大となる。

続いて、第2図(E)に示す如く、酸化物層13を部分還元して触媒賦活化層14とする。これは酸

(9)

程度とすると良い。

次に、第2図(F)に示す如く、加熱処理して被覆層11を少なくとも部分的に合金化させる。即ち、 $800 \sim 1,000^\circ C$ 程度の温度で所定時間（30分程度）加熱し、少なくとも被覆層11と母線10との境界12近傍を合金化させる。これは加熱による各金属元素間の相互拡散に基づく合金化であり、所望により被覆層11の全体を合金化することもできる。従つて、母線10と被覆層11とは一体化され、被覆層11内には部分合金が生成される。被覆層11内に生成される部分合金は上記第1工程で選定した金属材料によつて異なるが、例えば、 $CuZn$ 、 $CuPd$ 、 $PtCu$ 、 $FePt$ 、 $FePd$ 、 Pd_3Fe 、 $SnPd$ 、 $AgCu$ 等がある。この加熱処理は加熱炉を使用しても良いし、又被覆層11を付着形成した母線10をステム2、2に取り付けた後に通電加熱する方法で加熱処理しても良い。尚、加熱処理する場合にHe、Ne等の不活性ガスの流れ中で行なうことが望ましい。この様にして合金化された被覆層11は母線10との密着性が優れ、熱伝

(8)

化物層13は活性化エネルギー状態が高いためガス感応性を上げる為に酸化物層13に還元反応を起こさせて賦活化、即ち活性化エネルギー状態を低下させるものである。これは、 H_2 を主成分とする混合ガス、例えば H_2 、 H_2O 、 HCl 、微量の H_2S から成る混合ガスを使用して反応させると良い。

以上の工程により製造されたガス検知素子は高感度で即応性が良好であり、又安価に均一な品質のものを製造可能である。又、本発明は上述の特定の実施例に限定されるべきものではなく本発明の技術的範囲を逸脱すること無しに種々の変形例が可能であることは勿論である。尚、本発明に基づき製造された素子はガス検知用素子としてのみならず、マイクロヒータ、電熱素子としても使用可能である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の製造方法により製造されたガス検知素子をステムに取り付けた状態を示す説明図、第2図(A)~(F)は本発明の製造工程を示す各断面図、である。

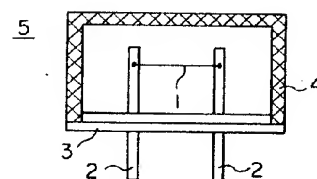
(10)

(符号の説明)

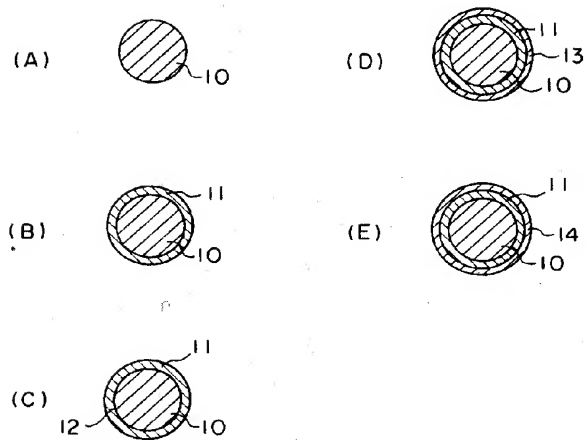
- 1: カス検知素子 10: 母線
 11: 保護層 13: 酸化物層
 14: 触媒賦活化層

特許出願人 株式会社 リコー

第 1 図



第 2 図



(11)